

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-117406

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

B60L 11/18

B60L 1/00

G05F 1/67

H01M 4/58

H01M 10/40

H01M 10/50

H02J 7/00

H02J 7/02

(21)Application number : 09-175303

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

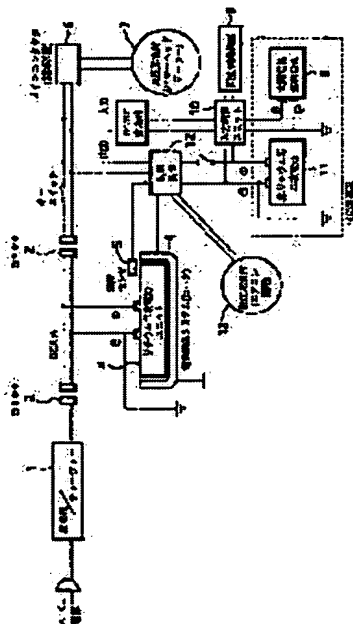
(22)Date of filing : 16.06.1997

(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 08175912 Priority date : 14.06.1996 Priority country : JP

(54) ELECTRIC CAR AND ITS DRIVE POWER SOURCE UNIT



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve cost-performance and to enhance safety by using a laminated type lithium ion secondary battery as a main power source for driving which has a compound metal oxide, capable of inserting lithium as a negative pole active material and is equipped with a temperature control device, and by installing an auxiliary power source.

SOLUTION: A temperature control system and an electric heater 4 keeps a lithium secondary battery unit 3 warm using a manganese oxide electrode as the main power source. Also as auxiliary power source, a solar battery, fuel cell 9 or non-lithium-based secondary battery 11 is used. A negative pole of this laminated type lithium ion secondary battery contains a compound metal oxide with tin oxide as a main active material to which lithium can be inserted, and its positive pole contains a spinel type lithium manganese oxide as the main active material, and its electrolyte is a solid electrolyte containing high molecular ion conductor or inorganic ion conductor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-117406

(43)公開日 平成10年(1998) 5 月 6 日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 6 0 L 11/18

B 6 0 L 11/18

G

1/00

1/00

A

G 0 5 F 1/67

G 0 5 F 1/67

L

A

B

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-175303

(22)出願日 平成9年(1997) 6 月16日

(31)優先権主張番号 特願平8-175912

(32)優先日 平 8 (1996) 6 月14日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 宮坂 カ

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

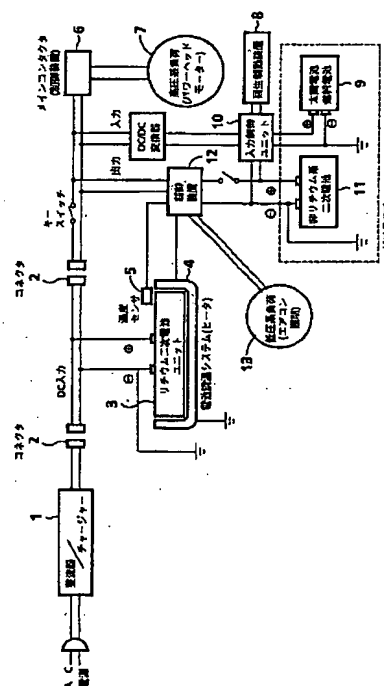
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 電気自動車及びその駆動電源装置

(57)【要約】

【課題】 駆動電源装置の改良によって、走行性能と安全性そしてコストパフォーマンスの三点で最もバランスのとれた駆動電源を搭載した回生制動が可能な電気自動車を提供する。

【解決手段】 調温装置を具備し、リチウム挿入可能な複合酸化物を負極活物質とする積層型リチウムイオン二次電池からなる駆動用主電源と、非リチウム系二次電池、太陽電池あるいは燃料電池などの補助電源とを組合せてなる駆動電源装置、そしてその駆動電源装置を搭載した回生制動が可能な電気自動車用。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 調温装置を具備し、リチウム挿入可能な複合金属酸化物を負極活物質とする積層型リチウムイオン二次電池を駆動の主電源として用い、かつ補助電源を搭載したことを特徴とする回生制動が可能な電気自動車。

【請求項2】 補助電源が非リチウム系二次電池である請求項1に記載の電気自動車。

【請求項3】 非リチウム系二次電池が、鉛／酸電池、ニッケル水素電池、ナトリウム系電池からなる群より選ばれる二次電池である請求項2に記載の電気自動車。

【請求項4】 補助電源が燃料電池もしくは太陽電池である請求項1に記載の電気自動車。

【請求項5】 補助電源が非リチウム系二次電池と燃料電池もしくは太陽電池とから構成される請求項1に記載の電気自動車。

【請求項6】 積層型リチウムイオン二次電池が、直列に連結されたバッテリーモジュールの単体、もしくは該モジュールが接続されたユニットからなる請求項1～5のいずれかの項に記載の電気自動車。

【請求項7】 調温装置を具備し、リチウム挿入可能な複合金属酸化物を負極活物質とする積層型リチウムイオン二次電池からなる駆動用主電源、そして補助電源を組合せてなる回生制動が可能な電気自動車用の駆動電源装置。

【請求項8】 補助電源が非リチウム系二次電池である請求項7に記載の駆動電源装置。

【請求項9】 非リチウム系二次電池が、鉛／酸電池、ニッケル水素電池、ナトリウム系電池からなる群より選ばれる二次電池である請求項8に記載の駆動電源装置。

【請求項10】 補助電源が燃料電池もしくは太陽電池である請求項7に記載の駆動電源装置。

【請求項11】 積層型リチウムイオン二次電池の負極が、スズ(II)酸化物を主体とするリチウム挿入の可能な複合金属酸化物を主たる活物質として含むものである請求項7～10のいずれかの項に記載の駆動電源装置。

【請求項12】 積層型リチウムイオン二次電池の正極が、スピネル型のリチウムマンガン酸化物を主たる活物質として含むものである請求項7～11のいずれかの項に記載の駆動電源装置。

【請求項13】 積層型リチウムイオン二次電池の電解質が、高分子イオン伝導体もしくは無機イオン伝導体を含む固体電解質である請求項7～12のいずれかの項に記載の駆動電源装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、走行性能と安全性そしてコストパフォーマンスの三点で最もバランスのとれた駆動電源装置を搭載した回生制動が可能な電気自動車、そしてその駆動電源装置に関する。

【0002】

【従来の技術】原油を一度精製して得るガソリンを燃焼して駆動される自動車に対して、原油を直接使った火力発電で得た電力を充放電に利用して駆動する電気自動車は、原油重量当たりの走行距離の効率の点でガソリンエンジン車に比べてはるかに優れており、大気汚染防止の目的からも、実用化のための開発が活発化している。電気自動車の開発においては、充電当たりの走行レンジ

(航続距離)を長くすること、車体を軽量化して加速性能を高めるなどコストパフォーマンス向上のための対策を図ること、そして高エネルギーの電力の使用にかかわる走行時の安全性を高めることが当面の大きな課題となっている。以上の三点はモータの性能改善にも依存するが、搭載する駆動電源の電池の基本性能とその使用方法の改善に依存するところが大きい。たとえば、走行レンジを延長するためには搭載する電池の電気容量を大きくすることが必要であり、この結果、電池は電気自動車の動力系統で最もスペースと重量を要するものになってしまう。特開昭52-35025号公報、特開平7-47842号公報などには、車体フレームに電池をよりコンパクトに収納するための方法が提案されている。基本的には、コンパクト化は電池単体の体積／容量比を減じることで最大の効果を得ることができる。さらに電池単体の重量／容量比を減じることで車体の軽量化を図ることができる。電池の基本性能とその使用方法に要求される改善点は大きく分けて二つあり、その一つは電池自体の体積当たりの容量を高めて電池をコンパクト化し、自動車に搭載可能な電池総容量を大きくすることであり、他の一つは充放電の効率を向上させるとともに走行距離当たりの電池エネルギーの消費率を低くして一回の充電当たりの航続距離を延ばすことである。電池のコンパクト化の目的で特にすぐれた電池類としてはリチウムイオン二次電池がある。これらのなかでも、3～4Vの電圧を出力する高電圧、高エネルギー型の電池では、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛類などの炭素質材料を用いた種類が一般的であり、これを用いたときに200～300Wh/Lのエネルギー密度が得られ、一般の鉛／酸電池(およそ100Wh/L)に対して2～3倍、ニッケル水素二次電池(160～200Wh/L)に対して1.5倍のコンパクト化を図ることができる。また、航続距離を延ばすためには、制動装置を回生型として走行中に電池の充電を実施するとともに、充電と放電の両方の効率を高く保つことが必要である。充放電効率の向上には、電池を最適な温度のもとで使用することが重要であり、この目的から特開平7-1973号公報、同8-22845号公報には循環水を用いた自動車用電池の保温もしくは調温のための装置が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオン二次電池は高容量でコンパクト化に最適である。しかし、この

電池の負極の材料に一般に用いられる炭素質材料は、高容量型の黒鉛層間化合物(C_6Li)を例にとれば、理論電気容量が 370Ah/kg 程度であり、該炭素質材料の密度2.5を基にすると、電気容量/体積比は安全性を保證できる理論限界として 150Ah/L となる。このレベルではまだ、自動車用電池のコンパクト化には十分なレベルではない。また、負極の材料に合金類を用いると、電気容量/体積比は増加し、コンパクト化のメリットはあるものの、リチウム金属の析出(デンドライト発生)がもたらす安全性の低下が懸念され、従って安全性にすぐれた特殊な組成の合金の使用もしくは安全性を改善できる特定の正極材料との組合せが要求されるなど、電池の構成条件が制約される。一方、電池の性能を高く保つ為には、前述のように保温や調温のための装置を電池ユニットに装着する必要が生じる。特に、電池は低温において抵抗が増加し放電容量が低下する性質をもつことから、寒冷期には昇温と保温が必要となる。しかしガソリンエンジン車のような内燃機関を用いる場合と異なり、電気自動車ではこのような調温装置を設けても極寒冷地では走行中に保温が不十分となり、電池の充放電効率が低下することが懸念される。従って、使用される電池は特に低温での充放電効率の高い電極材料をあらかじめ採用したものでなければならない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、調温装置を具備し、リチウム挿入可能な複合金属酸化物を負極活物質とする積層型リチウムイオン二次電池を駆動の主電源として用い、かつ補助電源を搭載したことを特徴とする回生制動が可能な電気自動車にある。本発明は、調温装置を具備し、リチウム挿入可能な複合金属酸化物を負極活物質とする積層型リチウムイオン二次電池からなる駆動用主電源、そして補助電源を組合せてなる回生制動が可能な電気自動車用の駆動電源装置にもある。上記の補助電源として好ましいものは、鉛/酸電池、ニッケル水素電池、ナトリウム系電池などの非リチウム系二次電池、燃料電池もしくは太陽電池である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の電気自動車の好ましい態様としては、積層型リチウムイオン二次電池が、直列に連結されたバッテリーモジュールの単体、もしくは該モジュールが接続されたユニットからなり、これらが水冷式の冷却用ジャケットに収納されている電気自動車がある。また、本発明の駆動電源装置の好ましい態様としては、次の態様がある。

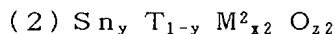
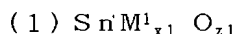
1) 積層型リチウムイオン二次電池の負極が、スズ(Si)酸化物を主体とするリチウム挿入の可能な複合金属酸化物を主たる活物質として含む態様。

2) 積層型リチウムイオン二次電池の正極が、スピネル型のリチウムマンガニ酸化物を主たる活物質として含むものである態様。

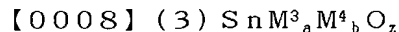
3) 積層型リチウムイオン二次電池の電解質が、高分子イオン伝導体もしくは無機イオン伝導体を含む固体電解質である態様。

【0006】本発明の電気自動車は回生制動が可能なものであり、その駆動電源として、複合金属酸化物を主体とする負極材料を内蔵したリチウムイオン二次電池を主電源として用いることを特徴とする。リチウムイオン二次電池用の負極材料の一種である複合金属酸化物の類は密度が高いために電気容量/体積比率が比較的高く、かつ、金属リチウムを充電時に発生しにくいことから電池使用時の安全性が高い。従って電気自動車の主電源に用いたときにコンパクト化と安全性の両面で電気自動車の性能向上に最も役立つものである。特に、電池性能と安全性にすぐれた複合金属酸化物を負極材料に選択すればこれと組み合わせて用いることが可能な正極材料の種類の範囲も広がり、電気自動車用駆動電源の設計の範囲が広がる。

【0007】本発明の電気自動車用リチウムイオン二次電池用の負極材料として用いる複合金属酸化物のなかでも、電気容量/体積比と安全性の点で特に好ましいのは、リチウム挿入可能な錫を含む複合酸化物である。この錫を含む複合酸化物は、好ましくは次の一般式(1)もしくは(2)で示される。



これらの式で、 M^1 、 M^2 はそれぞれA1、B、P、Si、周期率表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる一種以上の元素を示し、 $x1$ 、 $x2$ 、 $z1$ 、 $z2$ そして y は、それぞれ $0.2 \leq x1 \leq 2$ 、 $0.2 \leq x2 \leq 2$ 、 $1 \leq z1 \leq 6$ 、 $1 \leq z2 \leq 6$ 、そして $0.1 \leq y \leq 0.9$ を表し、そしてTは、遷移金属(好ましくはV、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Zn、W、Mo)を表す。一般式(1)のなかで好ましいのは、 M^1 がA1、B、P、周期率表第1族、第2族、第3族、及びハロゲン元素から選ばれる二種以上の元素を示し、 $0.2 \leq x1 \leq 2$ 、そして $1 \leq z1 \leq 6$ であり、特に好ましいのは一般式(3)で示されるものである。



ここで、 M^3 は、A1、B、及びPの内の少なくとも一種を表し、 M^4 は、周期率表第1族、第2族、第3族、及びハロゲン元素から選ばれる一種以上の元素を表し、そして a 、 b 、及び z は、それぞれ $0.2 \leq a \leq 2$ 、 $0.1 \leq b \leq 1$ 、 $0.2 \leq a+b \leq 2$ 、及び $1 \leq z \leq 6$ を表す。複合金属酸化物は、充放電サイクル中の構造を強化し、サイクル寿命を高める目的から非晶質状態であることが好ましい。非晶質状態であることは、酸化物のX線回折測定において規則構造に由来する回折線強度が極めて弱いことを特徴とする。

【0009】本発明のリチウムイオン二次電池に用いる負極材料の例を以下に示す。 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}$

$0.2 P_{0.2} O_{1.95}$ 、 $SnB_{0.5} P_{0.5} O_3$ 、 $SnCs_{0.1} B_{0.4} P_{0.4} O_{2.65}$ 、 $Sn_{1.0} Cs_{0.1} B_{0.5} P_{0.5} O_x$ 、 $Sn_{1.1} Cs_{0.1} B_{0.5} P_{0.5} O_x$ 、 $SnBa_{0.1} B_{0.4} P_{0.4} O_{2.7}$ 、 $SnK_{0.1} Cs_{0.1} B_{0.4} P_{0.4} O_{2.7}$ 、 $SnBa_{0.1} Cs_{0.1} B_{0.4} P_{0.4} O_{2.75}$ 、 $SnMg_{0.1} Rb_{0.1} Al_{0.1} B_{0.3} P_{0.4} O_{2.75}$ 、 $SnMg_{0.1} Cs_{0.1} B_{0.4} P_{0.4} F_{0.2} O_{3.3}$ 、 $SnMg_{0.1} Al_{0.2} B_{0.4} P_{0.4} F_{0.2} O_{2.9}$ 、 $Sn_{0.5} Mn_{0.5} Mg_{0.1} B_{0.9} O_{2.45}$ 、 $Sn_{0.5} Mn_{0.5} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.5} Ge_{0.5} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.5} Fe_{0.5} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.5} Fe_{0.5} Al_{0.1} B_{0.9} O_{2.5}$ 、 $Sn_{0.8} Fe_{0.2} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.3} Fe_{0.7} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.9} Mn_{0.1} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.7} Pb_{0.3} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{1.1} Ge_{0.1} B_{0.5} P_{0.5} O_{3.20}$ 、 $Sn_{1.0} Cs_{0.1} Al_{0.1} B_{0.5} P_{0.5} O_x$ 、 $Sn_{1.0} Ge_{0.05} Cs_{0.1} Al_{0.1} B_{0.5} P_{0.5} O_x$ 。負極材料には上記の組成の活物質もしくは上記の組成にLiがドーパされた組成の活物質が具体例として相当する。

【0010】本発明の自動車用リチウムイオン二次電池において、負極材料と組み合わせて用いる高電圧型の正極材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物およびコバルト、ニッケル、マンガンから選ばれる二種以上の金属を含むリチウム複合酸化物とこれらの酸化物、複合酸化物にさらに他の金属元素がドーパされた酸化物のグループが好ましいものとして挙げられる。これらの正極材料のなかでは、材料コストの低さ、充放電時の安全性、そして低温特性などの点でリチウムマンガン酸化物を用いることが最も好ましい。リチウムマンガン酸化物のなかで好ましく用いられるものは、高電圧を与えるスピネル型マンガン含有酸化物である。スピネル型酸化物は、一般式 $A(B_2)_4O_4$ で表される結晶の基本構造をもつ。式中酸素Oのアニオンは立方最密充填形で配列しており、四面体および八面体の面と頂点の一部を占めている。カチオンAの分布状態によって、 $A(B_2)_4O_4$ を正常スピネル、 $B(A, B)_4O_4$ を逆スピネルと呼ぶ。これらの中間の状態に当たる、 $A_x B_y (A_{1-x} B_{1-y})_4O_4$ の構造もスピネルとして存在する。正常スピネル構造を持つマンガン酸化物の典型として、 $LiMn_2O_4$ が挙げられる。同じく活物質として知られる $\lambda-MnO_2$ は、米国特許第4246253号明細書に示されているように、 $LiMn_2O_4$ の構造からリチウムが除かれた形の欠陥のあるスピネル構造である。

【0011】本発明の自動車用リチウムイオン二次電池は4V級の出力電圧を目的とすることから、正極活物質としてはスピネル構造の中でも $Li_y Mn_2 O_4$ ($0 <$

$y \leq 1$ 、2)の基本組成を持つ立方晶系の構造のものを、充放電サイクル時の正極活物質として用いることが好ましい。Li含量が $1.2 < y$ となる範囲では、晶系が正方晶系に移行し始め、対Liの出力電圧が3.5V以下に低下する。本発明で好ましく用いる正極活物質は、 $Li_x Mn_{2-a} M_{a/c} O_{4+b}$ (Mは、Li及びMn以外の金属カチオンを表し、x、a、c、及びbは、それぞれ $0.1 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq a < 2$ 、 $1 \leq c \leq 3$ 、及び $0 \leq b < 0.3$ の範囲を満たす数値を表す。)の組成で示される化学量論的組成もしくは非化学量論組成のスピネル型マンガン複合酸化物である。ここで、Mは、Mnに対するドーパ元素であり、好ましくは3価〜4価の遷移金属元素である。正極活物質はMnのほかにドーパ元素Mを含むことがサイクル特性と保存安定性を改善する目的から好ましくMの好ましいものは、Co、Ni、Fe、Cr、Cu、Tiから選ばれる遷移金属元素である。MのMnに対するドーパ率である a/c の値はMの酸化数に依存する値であり、好ましくは、正極活物質が充放電サイクルにかかわる段階においてMnの酸化数が3.5から4.0の範囲をとるような値である。また、Mのドーパ率は活物質の容量を低下させないためにはMnに対して低含量であることが好ましく、aの値は $0 < a \leq 0.1$ の範囲が好ましく、さらに $0 < a \leq 0.05$ の範囲が好ましい。Mとして遷移金属以外の元素であるZr、Nb、Y、La、Sm、Eu、Na、K、Ca、Mgなどの元素の添加も有効である。

【0012】リチウムイオン二次電池の正極に用いるリチウムマンガン酸化物にはほかの遷移金属複合酸化物を副活物質として混合することができる。混合することができる副活物質として好ましいのは同じく高容量高電圧型のリチウムコバルト複合酸化物、 $Li_x CoO_2$ ($0.5 < x \leq 1$)である。また、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、 $Li_x Co_y Ni_z O_2$ ($0.5 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)も好ましい。 $LiCoO_2$ のほかCoに加えて各種の遷移金属、非遷移金属、アルカリ元素、希土類元素などが添加された固溶体も副活物質として用いることができる。活物質混合物中の副活物質の好ましい混合比率は、例えば、リチウムコバルト酸化物を副活物質とした場合、リチウムコバルト酸化物とリチウムマンガン酸化物の重量比が2/8から9/1の範囲であり、3/7から7/3の範囲となることがより好ましい。

【0013】下記に、本発明の自動車用二次電池に用いる正極活物質とその充放電中の活物質の組成について、好ましい具体例を列挙する。

【0014】

【表1】

1. $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.1-0.9}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_4$
2. $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.1-0.9}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.03}\text{O}_4$
3. $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.1-0.9}\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$
4. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.1-0.9}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$
5. $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$
6. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.85}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.85}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_4$
7. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$
8. $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.95}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_4$
9. $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$
10. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.95}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.95}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$
11. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.95}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-0.9}\text{Mn}_{1.95}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$
12. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.97}\text{K}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-1.0}\text{Mn}_{1.97}\text{K}_{0.03}\text{O}_4$
13. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-1.0}\text{Mn}_{1.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_4$
14. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.97}\text{Cs}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-1.0}\text{Mn}_{1.97}\text{Cs}_{0.03}\text{O}_4$
15. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.92}\text{La}_{0.04}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-1.0}\text{Mn}_{1.92}\text{La}_{0.04}\text{O}_4$
16. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.92}\text{Ce}_{0.08}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-1.0}\text{Mn}_{1.92}\text{Ce}_{0.08}\text{O}_4$
17. $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.92}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.2-1.0}\text{Mn}_{1.92}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_4$

【0015】自動車用二次電池はとりわけ安全性の高さを要求される。電池内部の電気短絡を防止する目的から、正極-負極間に挿入されるイオン伝導体である電解質は、固体電解質であることが好ましい。固体電解質には無機のリチウムイオン導電体及び有機電解質があるが、高電流放電適性の点では後者のほうがすぐれており、より好ましい。有機電解質の主成分としては、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135447号公報）、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254302号公報、同62-254303号公報、同63-193954号公報）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4792504号明細書、同4830939号明細書、特開昭62-22375号公報、同62-22376号公報、同63-22375号公報、同63-22776号公報、特開平1-95117号公報）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256573号公報）などの高分子イオン伝導体が有効である。更にポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278774号公報）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1768号公報）も有効である。

【0016】本発明の電気自動車は、上記の仕様のリチウムイオン二次電池を搭載するとともに、電池に依存する電気エネルギーの利用効率を高める基本要件として、回生制動装置を具備していることを特徴とする。すなわち、運転の制動時に自動車の運動エネルギーを電気エネルギーに変換する発電装置（交流発電機など）を動力伝達系統に設けることにより、運動エネルギーの一部を電気エネルギーとして回収し、この電気エネルギーを上記

の二次電池に充電する。

【0017】電気自動車の駆動に用いる電気モータは四輪自動車に対して、典型的には2輪当たり1台もしくは各車輪当たり1台が充当される。各車輪当たり1台が充当される場合は、電気モータは車体フレーム内に留まらず、フレームの外部にある車輪の内部に組み込まれて、車輪はダイレクトドライブ型の独立駆動となる。この場合は、回生制動装置は独立駆動される各車輪ごとに装着される。

【0018】二次電池の充放電効率を向上し、航続距離を延ばすために必要な他の装置は、電池の調温装置である。非水系のリチウムイオン電池は水系の鉛電池に比べ、高電流放電特性が一般に悪く、特に低温において悪化する。また、高電圧に曝されるため高温ではサイクル寿命が劣化しやすい。このため、使用中に電池を適当な温度範囲（通常20～45℃）に保持することが望まれる。本発明の電気自動車には、駆動電源として、リチウムイオン二次電池のバック（バッテリーモジュール）が複数個直列にまた並列に結線され積層されたバッテリーユニットを車体内に配置される。バッテリーユニットは車体から着脱、交換が可能となるように孤立フレームに配置されていてもよい。バッテリーユニットとモータとの間には通常、強電系の制御システムであるメインコンタクトが配置されている。本発明では、メインコンタクトにつながるバッテリーユニットの全体が空冷方式もしくは水冷方式の調温装置によって調温されている。本発明で、調温とは、冷却操作もしくは昇温操作もしくはこれら両方の操作によって電池を適正な雰囲気温度に保つ操作をいう。調温は熱交換の媒体たる流体をパイプを通してバッテリーユニット近傍に循環させるかあるいはユニットを流体に直接曝すことで実施される。媒体として

は空気（空冷）もしくは水（水冷）が使えるが、電池モジュール間の保温を均一に実施できることと、バッテリーフレームの着脱の容易性の点で空冷方式を主体とする方法が好ましい。従って、本発明で用いる主たる調温装置は空冷方式であり、補助として水冷方式を併用することもできる。空冷による調温方式のよい例はたとえば特開平7-47842号公報に示されている。空冷用の好ましい配置として、バッテリーユニットは外気に近いフロアパネル下部に配置され、外気を分岐ダクトを通じてバッテリーユニットに均一に導入し、寒期の昇温操作においては予め加熱した外気を導入してユニットの保温を図る。

【0019】本発明の電気自動車は上記の主電源たる二次電池ユニットの使用に加えて、少なくとも一種の非リチウム系の二次電池、燃料電池あるいは太陽電池を補助電源として搭載することを特徴とする。非リチウム系の二次電池とはリチウム金属を使用せず、リチウムイオンを使用しない二次電池であり、主として下記に示すような水溶液電解液系の二次電池がこれに当たる。

- 1-1 鉛／酸蓄電池
- 1-2 ニッケル—鉄、およびニッケル—亜鉛系蓄電池
- 1-3 ニッケル水素蓄電池
- 1-4 金属—空気系の蓄電池もしくは高容量キャパシター
- 1-5 ナトリウム—硫黄、およびナトリウム—金属塩化物系蓄電池

これらの電池を上記のリチウム系二次電池の補助電源として用いるメリットはリチウム系二次電池の起こる低温環境での高電流放電特性の低下などの非水系電池特有のデメリットを補って自動車の実用性能と安全性を確保できることである。

【0020】上記の電池のなかで、低コスト、高性能、安全性の点で特に好ましいのは、鉛／酸蓄電池とニッケル水素（Ni—MH）蓄電池である。鉛／酸蓄電池は鉛電極と硫酸水溶液からなり、単セルの出力は2Vであり、これを直列に積層して高電力が得られる。すでに汎用のガソリン車に搭載されているエンジンスタート用セルや電気自動車用の密閉式鉛電池が有効である。ニッケル水素（Ni—MH）蓄電池ではニッケル正極と水素吸蔵合金からなる負極との間で水素イオンが往復して充放電が行われる。水素吸蔵合金には、希土類系合金（一般式 AB_5 ）やラーベス相合金（一般式 AB_2 ）が主に用いられ、電解液にはアルカリ性水溶液が用いられる。単セル（出力1.2V）を直列に積層して高電圧が得られる。これらの非リチウム系二次電池をリチウム系二次電池とハイブリッド化して使う目的としては、たとえば寒冷時のモータ始動用電源として、二次電池の加熱保温用の電源として、加速時あるいは登坂時など高速回転時の二次電池の過熱を防止するための補助電源として、クーラや暖房など室内空調使用時の電源として、航続距離延

長の予備電源としての使用がこれに相当する。

【0021】本発明の電気自動車の別の態様としては、上記のリチウム系二次電池ユニットの使用に加えて、補助電源として少なくとも一種の燃料電池を搭載することを特徴とする。燃料電池の発電装置は、ガソリン車に比べて効率が良いうえに環境適性に優れていることが特長であり、従って同様な特長を持つ上記の酸化物質負極系二次電池とともに電気自動車用補助電源として併用したとき、ガソリン車に対する電気自動車の性能優位性を最も高めることができる。すなわち、酸化物質負極系二次電池と燃料電池をハイブリッド化した電気自動車が本発明の好ましい態様である。本発明に使用できる燃料電池の種類として、例えば以下のものがある。

- 2-1 アルカリ型燃料電池（AFC）
- 2-2 リン酸型燃料電池（PAFC）
- 2-3 固体電解質型燃料電池（SOFC）
- 2-4 高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）
- 2-5 熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）

【0022】これらの燃料電池の各種の特長と使用技術については、電気化学および工業物理化学、61巻、11号、p1258（1993年）に記述されている。燃料電池のうちで安全性と性能の点で本発明の使用に好ましいものは、固体電解質型（SOFC）および高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）、そしてリン酸型燃料電池（PAFC）である。特にボンベ充填あるいは水素吸蔵合金充填の水素燃料を利用するPEFCとSOFCは小型軽量の点で好ましい。二次電池とハイブリッド化して使う燃料電池の目的は、たとえば寒冷時の二次電池の加熱保温用の電源として、加速時あるいは登坂時など高速回転時の二次電池の過熱を防止するための補助電源として、クーラや暖房など室内空調使用時の電源として、航続距離延長の予備電源としての使用がこれに相当する。

【0023】本発明の電気自動車の補助電源として、化学反応で発電される燃料電池に代えて、光電変換で発電される太陽電池を酸化物質負極系二次電池とハイブリッド化して搭載するも好ましい。太陽電池としてはソーラーカーにおいて実用化しているアモルファスシリコン系を含めた固体接合型光電変換セルが好ましく用いられる。これらの太陽電池は車体のルーフ、ボンネット、トランクルームなどの太陽光に露光される面上に配置される。二次電池とハイブリッド化して使う太陽電池の1つの目的は、二次電池を充電するための発電機としての使用である。他の目的は補助電源としての使用であり、たとえば冬の二次電池の加熱保温用の電源として、加速時あるいは登坂時など高速回転時の二次電池の過熱を防止するための補助電源として、クーラや暖房など室内空調使用時の電源として、航続距離延長の予備電源としての使用がこれに相当する。

【0024】

【実施例】正極と負極、そして電解質に下記の材料を用いたりチウムイオン角形二次電池の二種（LSB1とLSB2）を主電源の単セルとして製造した。

【0025】電池-LSB1

正極： $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ の組成からなるスピネル型構造の結晶性活物質を黒鉛系炭素の導電材および結着材と混合した合剤をアルミニウム集電体に塗設したもの。

負極： $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ もしくは、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Cs}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_x$ の組成の非晶質粉末を負極活物質に用い、これを黒鉛系炭素質導電材および結着材と混合した合剤を銅集電体に塗設したもの。

電解質： LiBF_4 とポリエチレンオキシド（PEO）の混合物から成る高分子電解質

【0026】電池-LSB2

正極： $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ の組成からなるスピネル型構造の結晶性活物質を黒鉛系炭素の導電材および結着材と混合した合剤をアルミニウム集電体に塗設したもの。

負極： $\text{Sn}_{1.0}\text{Ge}_{0.05}\text{Cs}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_x$ の組成から成る非晶質の負極活物質を用い、これを黒鉛系炭素質導電材および結着材と混合した合剤を銅集電体に塗設したもの。

電解質： LiBF_4 とポリエチレンオキシド（PEO）の混合物から成る高分子電解質

【0027】上記二種の角形電池は、サイズが $40 \times 60 \times 37.5\text{mm}$ であり、充放電制御回路を用いて定格上はそれぞれ4.2Vまで充電され、また2.8Vまで放電される。平均放電電圧はLSB1、LSB2ともに3.5Vである。この電池を6本直列に結線して収納し、過充電／過放電防止の安全装置としての保護回路を内蔵したバッテリーモジュールを作製した。モジュールの放電電圧はLSB1、LSB2ともに20.5Vであり、電気容量は90～95Ah、重量はおおよそ20kg、サイズは $350 \times 75 \times 450\text{mm}$ である。モデルとしてこのモジュールを縦5列横3列に配置し、計15台を直列に結線し、 $1750 \times 75 \times 1350\text{mm}$ の空間を占める自動車用モータの主電源二種を試作した。両電源の全体の重量はそれぞれ320kgであり、電源出力は電圧として310V、容量は900Aの定電流放電条件下でおよそ30kWhとなった。この主電源を自動車用に設計したバッテリーフレームに格納した。バッテリーフレームの底部には電池ユニットを調温するための電気ヒータ（500W）を敷き詰め、フレームの上部には温度モニタ用のセンサ（サーミスタ）を固定した。フレーム全体は電気的、機械的に着脱可能となっている。

【0028】図1は、本発明の電気自動車の電気系統を

中心とした構成の例を示す模式図である。1は、主電源を充電するためのAC／DC変換用整流器と充電器とを示す。2は、主電源を電気的に着脱するためのコネクタである。3は、主電源に当たるマンガ氧化物電極を用いたりチウム二次電池ユニットである。4は、該ユニットを保温するための調温システムと電気ヒータである。5は、電池温度をモニタする温度センサである。駆動部は、6のメインコネクタと7のパワーヘッドおよびモータから成り、動力伝達系には8の回生制動装置が装着される。9は、補助電源として用いる太陽電池、燃料電池である。11は、補助電源として用いる非リチウム系二次電池である。9（太陽電池、燃料電池）および回生制動装置8で供給される電力は、10の入力制御ユニットで入出力のスイッチング／整流／電圧制御などを受けた後、11の非リチウム系二次電池の充電に用いられるか、もしくは12の出力系の制御装置へ入力される。13は、調温システムを除いた低電圧系の負荷を示す。

【0029】車体の設計においては、たとえば主電源のリチウム二次電池ユニットを格納したバッテリーフレームは、車体のフロアパネルの下に配置し、機械的に着脱可能な方式で固定する。フレームの上部および／もしくは内部には調温用部品として空冷のためのダクトを配置し、ダクト内に放熱器などで冷却された外気を通じてバッテリーの冷却を図る。あるいは調温用部品として水冷のためのパイプを配置して冷却水の循環によるバッテリーの冷却を実施する。これらの冷却の実施は温度センサの検出温度に反応する調温制御装置によって実施される。また、フレームの底部に配置したヒータによってバッテリーの加熱保温を必要によって実施する。

【0030】本発明に従って作られる電気自動車の走行性能を、4輪独立駆動型で車体重量1500kgの自動車を平地で運転する場合を想定し、主電源に並列に結線された最大出力100kWのDCモータ（入力330V）4台を、始動－加速－一定速回転（2000rpmで10分）－回生制動装置による減速－停止で運転する操作を繰り返し実施するモデル実験によって、評価した。モータと直結する車輪の外径は45cmとした。モータの駆動テストは上記二種のバッテリーユニットを370Vまで満充電して行い、加速においては回転数を電流で制御することにより、30回／秒の低速加速を実施した。なおバッテリーユニットの温度は実験用恒温室にユニットを収納し、送風装置の風に曝すことによって調節した。このモデル実験によって二種のバッテリーを用いて測定した満充電あたりの走行距離は、下記の値となった。

【0031】

【表2】

バッテリー温度	回生制動の実施	航続距離
---------	---------	------

LSB1使用系	5℃	あり	150km
	35℃	あり	195km
	35℃	なし	170km
	80℃	あり	180km
LSB2使用系	5℃	あり	150km
	35℃	あり	200km
	35℃	なし	175km
	80℃	あり	190km

【0032】上記の結果から、本発明のマンガン酸化物系リチウムイオン二次電池を駆動主電源に採用した電気自動車航続距離において実用上十分なレベルであると同時に、回生制動装置を併用し、かつ二次電池を調温した条件下で優れた走行性能を発揮することが示された。また、上記の結果から、主電源に加えて補助電源を搭載した場合、これを駆動電源の予備に用いて電気自動車の航続距離がさらに延長され、また補助電源を調温装置の昇温電力として供給することで低温時の航続距離が改善される効果は明らかである。

【0033】

【発明の効果】本発明に従って、調温装置の整備された酸化物負極系リチウムイオン二次電池を主電源、そして非リチウム系二次電池などを補助電源として搭載し、回生制御機能を持った電気自動車を製造することで、充電当たりの航続距離が長く、安全性にすぐれた自動車を提供することができる。

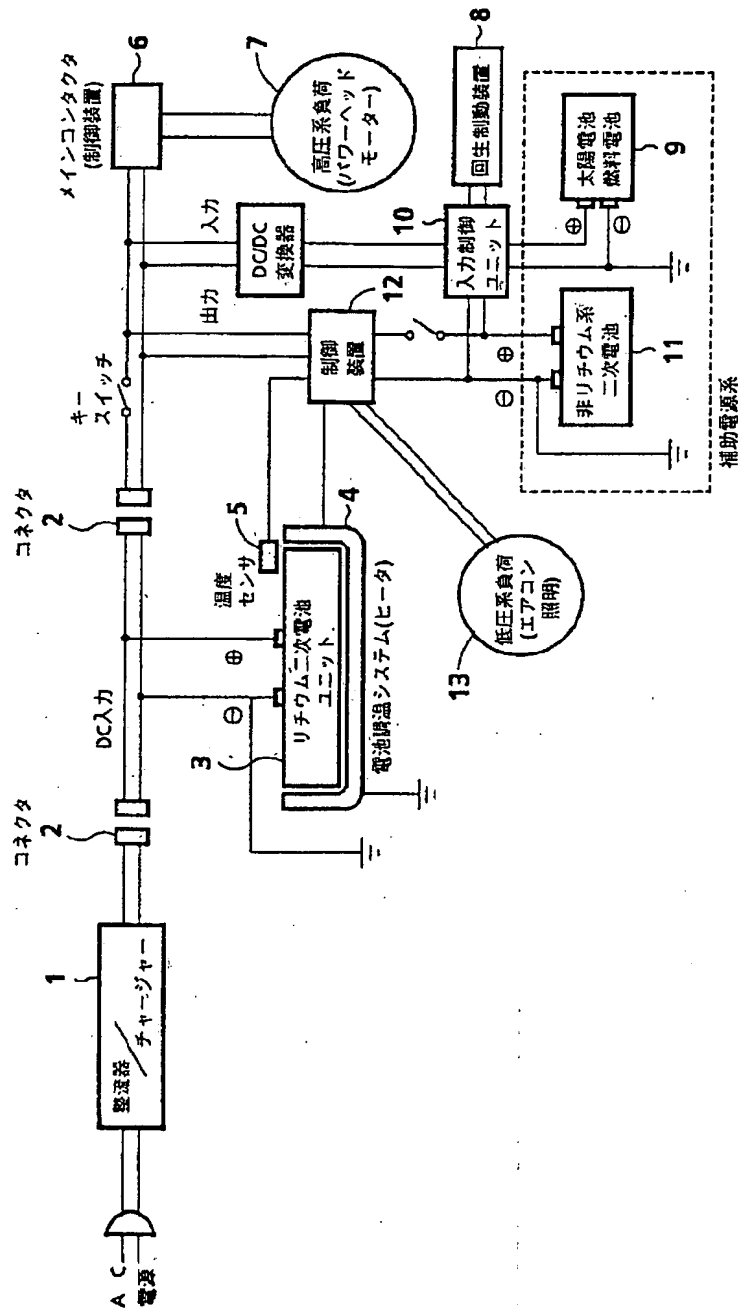
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う電気自動車の電気系統を中心とする構成の例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 AC/DC変換用整流器と充電器
- 2 コネクタ
- 3 リチウム二次電池ユニット
- 4 調温システムと電気ヒータ
- 5 温度センサ
- 6 メインコタクタ
- 7 高圧系負荷
- 8 回生制動装置
- 9 補助電源（太陽電池、燃料電池）
- 10 入力制御ユニット
- 11 非リチウム系二次電池
- 12 出力系の制御装置
- 13 低電圧系負荷

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶H01M 4/58
10/40

識別記号

FI

H01M 4/58
10/40B
Z

(1 0)

特開平10-117406

10/50
H O 2 J 7/00
7/02

10/50
H O 2 J 7/00
7/02

P
A.